

**Estudio del magnetismo en las superficies polares y no polares de GaN
dopado con Mn**

Tesis de Maestría

Presentada por:

Oscar Martínez Castro

Director:

Dr Rafael González Hernández



Página de aceptación:

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la

Universidad del Norte

Para otorgar el título de Maestría en Física Aplicada

Director de Tesis:

Dr Rafael González Hernández

Departamento de Física, Universidad del Norte

2018-06-25

Agradecimientos

Este trabajo contó con la financiación de Colciencias y La Dirección de Investigación Desarrollo e Innovación, muchas gracias a todos ellos por su colaboración.

Quiero agradecer al Grupo de investigación en maestría en física aplicada de la Universidad del Norte

Agradezco al Dr. Rafael González, por su dirección, apoyo y motivación ofrecida durante el desarrollo de la tesis.

Agradezco al Dr. William López, por brindarme sus asesorías incondicionalmente.

También agradezco a mis maestros, compañeros y amigos, por su ayuda, comprensión y Ánimo.

Agradezco a mi familia por ser una fuente inagotable de energía.

Resumen

En este trabajo de maestría se realizó un estudio teórico para refinar el crecimiento de las superficies, polar (plano- c (0001)) y no polares (plano- a ($11\bar{2}0$) y plano- m ($10\bar{1}0$)) de GaN dopadas con impurezas de átomos de Mn en diferentes concentraciones y configuraciones. Recientes estudios experimentales muestran que estos materiales poseen propiedades magnéticas, lo cual es fundamental en las aplicaciones tecnológicas, como las memorias magnéticas.

Inicialmente se optimizaron las constantes de red y distancias entre capas atómicas de las superficies de GaN puras; luego se observó cómo cambian estas constantes al sustituir átomos de Ga por átomos de Mn en estas superficies. Además, se calcularon las energías de formación para determinar cuáles son las superficies más estables energéticamente. Luego para determinar el comportamiento magnético de las superficies y distinguir los orbitales que son responsables de la magnetización, se realizaron cálculos de densidad de estados y se observó que el magnetismo en las superficies es debido a los átomos de Mn. Se determinó que el plano a es el más estable de los tres planos, con magnetización de $\sim 4.0 \mu_B$ y además posee un comportamiento tipo semiconductor. Estas características encontradas en los estudios realizados en el plano a siguieren potenciales aplicaciones en dispositivos espintrónicos. Finalmente, se determinó que el plano m presenta un

comportamiento tipo semiconductor para la región de espín mayoritario y un comportamiento tipo metal para la región de espín minoritario, este comportamiento indica que el sistema se comporta como un “half-metalic”, característica que los hace candidatos ideales para aplicaciones en espintrónica.

Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN	9
MARCO TEÓRICO.....	12
1.1 . Problema de muchos cuerpos	12
1.2 . Teoría del funcional de la densidad (DFT).....	16
1.3 . Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	16
1.4 . Ecuaciones de Kohn-Sham	18
1.5 . Aproximación de densidad local	22
1.6 . Expansión de los orbitales de Kohn-Sham	23
1.7 . Método del proyector de ondas planas aumentadas (PAW).....	25
1.8 . Aproximación del pseudopotencial	26
1.9 . Modelo de la supercelda	27
METODOLOGÍA	30
2.1 . Estabilidad magnética.....	32
2.2 . Estabilidad estructural	33
RESULTADOS.....	39
3.1. Propiedades estructurales y energéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano c	39
3.2. Propiedades electrónicas y magnéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano c	43
3.3. Propiedades estructurales y energéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano a	46
3.4. Propiedades electrónicas y magnéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano a	49
3.5. Propiedades estructurales y energéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano m	53
3.6. Propiedades electrónicas y magnéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano m	54
CONCLUSIONES	58
REFERENCIAS.....	60

Lista de figuras

- Figura 1. Ilustración esquemática de los potenciales para todos los electrones ($V = Z/r$) y para los pseudoelectrones (V_{pseudo}) y sus correspondientes funciones de onda. El radio donde los valores del potencial y función de onda para todos los electrones y los pseudoelectrones coinciden se llama radio de corte rc27
- Figura 2. Modelo de terraza y enfoque de supercelda (<http://slideplayer.com>).....
- Figura 3. Configuración (1/0/0) para la incorporación de Mn en el plano m , a y c de GaN, respectivamente. d_{12} , d_{23} , d_{34} y d_{45} son las distancias entre capas atómicas.
- Figura 4. Energía de formación (EF en eV), porcentaje de cambio total de las distancias entre capas atómicas (Δd en %) como función de las configuraciones ($z1 / z2 / z3$), para el plano c41
- Figura 5. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) de la configuración (4/0/0) AFM del plano c de GaN dopado con Mn. Estados 3d de Mn (línea gruesa naranja) y 2p del Nitrógeno (línea gruesa púrpura). La energía de Fermi se fija en cero. Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (spin-up) y las negativas a la región de espín minoritario (spin-dn).45
- Figura 6 Momento magnético total del plano c , el acople anti ferromagnético se representa con las líneas color naranja y el acople ferromagnético con el color púrpura.
- Figura 7. Energía de formación (EF en eV), momento magnético total (MMT en $\mu B / \text{Mn-átomo}$) y el porcentaje de cambio total de las distancias entre capas atómicas (Δd en %) como función de las configuraciones ($z1 / z2 / z3$), para el plano a49
- Figura 8. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) de la configuración (2/0/0) FM del plano a de GaN dopado con Mn. Estados 3d de Mn (línea gruesa naranja) y 2p del Nitrógeno (línea gruesa púrpura). La energía de Fermi se fija en cero. Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (spin-up) y las negativas a la región de espín minoritario (spin-dn).51
- Figura 9 Momento magnético total del plano a , el acople anti ferromagnético se representa con las líneas color naranja y el acople ferromagnético con el color púrpura52
- Figura 10. Energía de formación (EF en eV), y porcentaje de cambio total de las distancias entre capas atómicas (Δd en %) como función de las configuraciones ($z1 / z2 / z3$), para el plano m53
- Figura 11. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) de la configuración (2/0/0) del plano m de GaN dopado con Mn. Estados 3d de Mn (línea gruesa naranja) y 2p del Nitrógeno (línea gruesa púrpura). La energía de Fermi se

figa en cero. Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (spin-up) y las negativas a la región de espín minoritario (spin-dn).....	56
Figura 12 Energía de formación (EF en eV), y porcentaje de cambio total de las distancias entre capas atómicas (Δd en %) como función de las configuraciones ($z1 / z2 / z3$), para el plano m	57

INTRODUCCIÓN

Uno de los propósitos de las investigaciones actualmente es encontrar nuevos semiconductores magnéticos diluidos (DMS), los cuales están formados por semiconductores dopados con átomos de metales de transición en pequeñas concentraciones; colocados en posiciones de sustitución o intersticiales del semiconductor [1,2]. La estabilidad a temperatura ambiente del ferromagnetismo en DMS podría ofrecer excelentes oportunidades para la manipulación efectiva del espín y la creación de un espectro de dispositivos de espintrónica más allá de las tecnologías actuales. En particular, la fabricación de dispositivos orientados al ahorro de energía, de circuitos formados por microchips reescribibles y memorias de acceso aleatorio magneto resistivas de baja potencia (MRAM) [3 – 6].

Dentro de los semiconductores convencionales, se encuentra el nitruro de galio (GaN), el cual es un semiconductor (II-V), tipo n con estructura hexagonal (wurtzita) y parámetros de red $a = 3.25 \text{ \AA}$ y $c = 5.21 \text{ \AA}$, el cual tiene una amplia banda prohibida directa de 3,4 eV. Este compuesto atrae la atención de muchos investigadores por sus potenciales aplicaciones en dispositivos tecnológicos [28–30]. El GaN dopado con Mn, presenta variación en sus propiedades electrónicas y magnéticas a medida que se cambia la concentración de Mn, lo que ha estimulado el diseño de nanodispositivos electrónicos [10 – 12]

Uno de los principales desafíos para la espintrónica es sintetizar semiconductores ferromagnéticos con temperatura de Curie (T_c) por encima de la temperatura ambiente. Existe en la literatura reportes referentes a materiales como el nitruro de galio (GaN) dopado con diferentes concentraciones de Mn, demuestran que su T_c podrían estar cerca o por encima de la temperatura ambiente [13, 14]. Dietl *et al* (Dietl 2000) teóricamente predijeron una T_c alta, alrededor de 400 K para GaN dopado con Mn. Estos resultados obtenidos en la T_c aumentan el interés por entender el magnetismo en este sistema. Por ejemplo, Sasaki *et al* (Sasaki et al. 2002) reportaron una T_c alrededor de 940 K para películas de GaN dopadas con Mn cultivado por epitaxia de haz molecular. Kronik *et al* (Kronik et al. 2002) encontraron que las muestras de GaN dopadas con Mn podrían tener un comportamiento semimetálico, que es prometedor para la inyección de espín en dispositivos electrónicos. Además, Krishnamurthy *et al* (Krishnamurthy et al. 2003), predicen que la vida útil del espín en los DMS basados en GaN es tres órdenes de magnitud más grande que en los DMS basados en GaAs. Por otro lado, los cálculos teóricos predicen que el GaN dopado con otros metales de transición también podrían tener un T_c más alto que la temperatura ambiente [18 – 20].

Sin embargo, muchos resultados recientes sobre el origen del ferromagnetismo en estos materiales resultan contradictorios [21, 22]. Estas contradicciones sobre el origen de la magnetización (ej: atribuyen el magnetismo a la técnicas de crecimiento utilizada o que se tienen segundas fases) motivan esta investigación para conocer el ferromagnetismo en el

dopaje de las superficies a , m y c (Gupta et al. 2008). Por lo tanto, para refinar el crecimiento de GaN dopado con Mn, es importante entender el proceso de incorporación de Mn en las superficies más estables de GaN.

En este trabajo se estudian las respuestas de las superficies polares y no polares del GaN cuando se dopan con Mn, para esto debemos emplear los conceptos de la física de superficies. La cual es una parte de la materia condensada que se dedica al estudio de las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y ópticas de las superficies. Se ha encontrado teóricamente que las propiedades electrónicas son diferentes a la de volumen (Herrera & Mora 2006). Esto se debe a la interrupción abrupta de la periodicidad, provocando un cambio en el ambiente que rodea a los átomos que se encuentran en las capas atómicas cercanas a la superficie (es decir quedan enlaces sueltos y estos átomos sienten interacciones diferentes) (Herrera & Mora 2006). En los últimos años la física de superficies ha despertado un creciente interés debido a los avances tecnológicos, al desarrollo de técnicas sensibles a la superficie y a la disponibilidad de modelos teóricos que permiten calcular las propiedades electrónicas y vibracionales de las superficies (Herrera & Mora 2006).

En esta tesis de maestría, se realizó un estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de la superficie polar GaN ((plano c) (0001)) y no polares (plano a ($11\bar{2}0$) y plano m ($10\bar{1}0$)) dopadas con Mn. Estas propiedades se infieren utilizando cálculos de primeros principios. Para explorar la fuente del magnetismo en las configuraciones más

estables de las superficies polar y no polares de GaN, cuando se incorpora Mn en las superficies.

MARCO TEÓRICO

1.1. Problema de muchos cuerpos

El GaN es un sistema de muchos iones y electrones que tienen una energía debido a sus movimientos y una energía debido a sus interacciones, estos sistemas con muchas partículas se les llama un problema de muchos cuerpos, que puede ser resuelto con la teoría cuántica. La ecuación que describe el estado físico de este sistema es la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Donde \hat{H} es el Hamiltoniano del sistema el cual contiene la información del sistema, tal como la energía cinética de las partículas y la energía de interacción entre ellas. Ψ Representa cualquier estado del sistema y E es la energía del sistema.

El Hamiltoniano general se puede expresar de la siguiente forma (Kittel et al. 1996):

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{p}_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \vec{p}_I^2 - \sum_{i,I=1}^{N,M} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1,i \neq j}^{N,N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J=1,I \neq J}^{M,M} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2)$$

Se utilizan unidades atómicas, es decir

$$\hbar = 1, m_e = 1 \text{ y } \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1.$$

Donde \vec{r}_i y \vec{R}_I representan las posiciones i-ésimas de los electrones y los núcleos respectivamente M_I representa la masa y Z_I la carga del núcleo i-ésimo. El primer término del Hamiltoniano representa la energía cinética de los electrones y el segundo término la energía cinética de los núcleos, y el tercero, cuarto y quinto representan la energía de la interacción núcleo-electrón, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente.

Utilizando el Hamiltoniano anterior tendríamos una ecuación de Schrödinger de la siguiente manera:

$$\hat{H}\Psi(r_i, R_I) = E\Psi(r_i, R_I) \quad (3)$$

Siendo $\Psi(r_i, R_I)$ la función de onda de los núcleos y electrones. La solución analítica de este sistema no es conocida, solo se conoce para sistemas donde los átomos solo tienen un electrón, es por esto que se realizan aproximaciones.

Debido a las diferencias significativas entre las masas de los núcleos y electrones, para un sistema sólido, los núcleos se consideran casi fijos en comparación al movimiento de los electrones. Al no tener movimiento los núcleos, su energía cinética es cero y desaparece el segundo término de la ecuación (2), conocido esto como la aproximación de Born-Oppenheimer (Shigeta et al. 1998). El último término se reduce a una constante. Por lo que se puede dividir el Hamiltoniano en dos partes una que describa a los núcleos y otra a los

electrones. Para la primera se puede utilizar las ecuaciones de Newton y para la segunda se puede utilizar (considerando las posiciones fijas para los núcleos) el método de Tight-binding, Hartree-Fock, Hartree y la teoría funcional de la densidad (DFT) en nuestro caso. Luego de realizar la aproximación de Born-Oppenheimer el Hamiltoniano electrónico queda de la siguiente manera:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^{N,N} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,l=1}^{N,M} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} \quad (4)$$

Este Hamiltoniano se encuentra en la literatura de la forma (Kohanoff 2006):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{\text{ext}}$$

En esta expresión los electrones solo experimentan un potencial debido a los núcleos llamado potencial externo “tercer término de la ec (4)”. Resolver el problema electrónico no es tarea fácil, el cual tiene un gran número de grados de libertad y una gran cantidad de interacciones entre electrones (Kohanoff 2006). En este trabajo, la solución al problema electrónico se abordará por medio de la (DFT).

Una cantidad importante, además de la energía, que puede obtenerse de la función de onda electrónica es la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, la cual es una cantidad que depende sólo de las tres variables espaciales, es decir $n(\mathbf{r})d^3r$, es el valor esperado del número de electrones en un pequeño volumen alrededor del punto \mathbf{r} .

Los pioneros en utilizar la densidad electrónica para calcular la energía cinética del gas de electrones fueron Thomas y Fermi en 1927 (Koch & Holthausen 2001), llegando a una expresión para la energía cinética basada en la densidad del gas de electrones.

$$T_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r \quad (5)$$

Combinando la expresión anterior con la expresión clásica para el potencial atractivo electrón-núcleo y el potencial de repulsión electrón-electrón, tendríamos la energía para un átomo.

$$E_{TF} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r - z \int \frac{n(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{r} d^3r d^3r' \quad (6)$$

La exactitud de esta ecuación es limitada debido a que la expresión resultante para la energía cinética es sólo una buena aproximación de la verdadera y los efectos de intercambio y correlación son ignorados (Koch & Holthausen 2001). La idea de Thomas-Fermi de expresar la energía en función de la densidad electrónica fue intuitiva; tiempo después se demostró que sus ideas eran correctas.

1.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Un formalismo que puede modelar los sistemas de muchos cuerpos con menos costo computacional es el DFT (Dreizler & da Providência 2013). Propuesto en los años 60 por Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham. El trabajo de Kohn y Sham (Sham 1965), permiten una descripción exacta de los sistemas de muchas partículas interactuantes en términos de un sistema eficaz de partículas no interactuantes. El potencial efectivo ($V_{ext}(n) + V_{Hart}(n) + V_{ext}$) en este sistema de partículas no interactuantes (el sistema de Kohn-Sham) está completamente determinado por la densidad electrónica del sistema de partículas interactuantes, y por esta razón, es llamado un funcional de la densidad, es decir depende únicamente de la densidad. Esta teoría nos ayuda a tratar el problema de un gas de electrones fuertemente interactuante como el problema de una partícula moviéndose en un potencial efectivo no local, el potencial no se conoce, pero se puede tratar con aproximaciones locales (Sham 1965).

1.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1. *Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de*

ese estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.

Que de forma matemática se puede escribir así:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[n] \quad (7)$$

Donde $|\Psi\rangle$ representa la función de onda en la notación de Dirac y \hat{O} un observable. La ecuación (7) anterior nos dice que el valor esperado de cualquier observable en su estado base, es un funcional que depende únicamente de la densidad electrónica exacta de dicho estado base notada mediante $n = n(\vec{r})$ donde r representa la posición de un punto donde se quiere evaluar la densidad electrónica.

Teorema 2. *La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.*

Es decir, si el operador \hat{O} es igual al Hamiltoniano de la ecuación (4), el funcional de energía del estado base queda descrito de la forma:

$$E_{v_{ext}}[n] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{F}_{KH} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{v}_{ext} | \Psi \rangle = T[n] + V_{ee}[n] + \int n(r) v_{ext}[r] d^3r \quad (8)$$

Donde $\hat{F}_{KH}[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ es el funcional de Hohenberg-Kohn, el cual es igual para todos los sistemas de muchos electrones, $T[n]$ es el funcional de energía cinética y $V_{ee}[n]$ es el funcional del potencial de Coulomb para electrones interactuantes. La densidad que minimiza el funcional de energía anterior, es la densidad del estado base correspondiente al potencial externo v_{ext} [30 – 32].

1.4. Ecuaciones de Kohn-Sham

Los autores realizan dos suposiciones:

1. para un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante cuya densidad del estado base coincide con la del sistema interactuante.
2. Remplazar la energía cinética del sistema interactuante por la del sistema no interactuante (Sham 1965).

Ahora como el sistema interactuante y no interactuante tienen la misma densidad, se puede sumar y restar $T_s[n]$ (funcional de energía cinética de los electrones no interactuantes) y $E_H[n]$ (funcional de Hartree) en la ec (8) obteniendo finalmente el funcional de Kohn-Sham:

$$E_{KS}[n] = (T[n] - T_s[n] + V[n] - E_H[n]) + T_s[n] + E_H[n] \int n(r) v_{ext}[r] d^3r \quad (9)$$

$$E_{KS}[n] = E_{xc}[n] + T_s[n] + E_H[n] + \int n(r) v_{ext}[r] d^3r \quad (10)$$

Donde $E_{xc}[n]$ es el funcional de la energía de intercambio y correlación:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + V[n] - E_H[n] \quad (11)$$

Este funcional incluye todas las contribuciones cuánticas a la energía, que no fueron tenidas en cuenta en los anteriores términos y se puede expresar como la suma del funcional de energía de intercambio y el funcional de energía de correlación. La energía de correlación está asociada a que los electrones no se mueven independientemente, sino que al ser cargas negativas se repelen entre sí y su movimiento esta correlacionado.

La energía de intercambio se asocia al principio de exclusión de Pauli, según el cual debe existir una separación espacial entre dos electrones con espines paralelos para impedir que sean encontrados en el mismo estado cuántico.

Finalmente, el Hamiltoniano de Kohn-Sham se puede escribir de la forma:

$$E_{KS}[n(r)] = T_0[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] + E_{v_{ext}}[n(r)] \quad (12)$$

El valor mínimo del funcional $E_{KS}[n(r)]$ es igual a la energía del sistema en el estado base. Luego de utilizar los teoremas Hohenberg-Kohn y las suposiciones de Kohn-Sham, el Hamiltoniano electrónico de la ecuación (12) puede escribirse de la siguiente forma:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (13)$$

$$v_{eff}(r) = v_H(r) + v_{xc}(r) + v_{ext}(r) \quad (14)$$

Donde $\psi_i(r)$ son la N_e funciones de onda electrónicas (orbitales de Kohn-Sham) que minimizan la energía de la ec (13). Esta ecuación reduce el problema de muchos electrones interactuantes a un sistema de ecuaciones de una sola partícula que se mueve bajo la acción de un potencial efectivo debido a los electrones y núcleos del sistema.

La densidad electrónica exacta $n(r)$ para el estado base es

$$n(\vec{r}) = \sum \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}), \quad (15)$$

De igual forma el término del potencial de Hartree se puede escribir como

$$v_H(r) = \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (16)$$

De igual forma el término del potencial de intercambio-correlación es de la forma [33, 34]

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})}. \quad (17)$$

Con la definición de los términos anteriores observamos la dependencia de estos con la densidad electrónica y está a su vez depende de los orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(r)$ como lo muestra ec (14). Por esto, inicialmente es necesario establecer una densidad electrónica de prueba para arrancar el ciclo de autoconsistencia y determinar los términos de ec (14) y con estos se puede resolver la ecuación (13), es decir, hallar los $\psi_i(r)$ y con estas funciones determinar la nueva densidad electrónica, como lo muestra la ecuación (15). Si la densidad electrónica que se determinó es muy distinta a la inicial. Se repite este ciclo hasta que la diferencia entre la densidad y la densidad anterior sea lo más cercano a cero, logrando así solucionar nuestro problema de muchos cuerpos.

1.5. Aproximación de densidad local

Las bases de esta aproximación fueron se deben a Dirac, quien propone una relación para el funcional de intercambio en el caso de un gas de electrones uniforme (Dirac 2018). Luego Perdew y Zunger (Perdew & Zunger 1981) sugieren una relación de la funcional correlación para el gas de electrones. En esta aproximación se asume que la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, como la densidad de carga electrónica del gas de electrones. La energía de intercambio-correlación se define como,

$$E_{xc}(n(\vec{r})) = E_x(n(\vec{r})) + E_c(n(\vec{r})) \text{ [40, 47],}$$

Donde representa el funcional de intercambio $E_x(n(\vec{r}))$

$$E_x(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}}. \quad (18)$$

La expresión para el funcional de intercambio-correlación es

$$E_{xc}(n(\vec{r})) = \int dr n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)), \quad (19)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(n(r))$ es el potencial de intercambio y correlación del gas homogéneo de electrones. Esta aproximación predice con buena precisión los valores de las constantes de red de la mayoría de los metales, sin embargo, subestima los valores de estas mismas constantes para el caso de los aislantes y semiconductores comparados con los valores experimentales respectivos, reportadas en la literatura [37].

1.6. Expansión de los orbitales de Kohn-Sham

Como es sabido los cristales o sistemas solidos tienen cierta periodicidad en su red, por lo que se puede utilizar la función de Bloch para describir la función de onda de los electrones en el cristal, esta función es la combinación de una onda plana (función de onda de los electrones libres $e^{ik \cdot r}$), con una función periódica que se repite de una celda unitaria a otra [25, 32, 37].

$$\psi_i(r) = e^{ik \cdot r} u_i(r) \quad (20)$$

Donde k es el vector de onda y $u_i(r)$ es la función periódica, la cual se puede expandir usando un conjunto discreto de ondas planas, de la siguiente manera:

$$u_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G c_i(G) e^{iG \cdot r} \quad (21)$$

Siendo V el volumen de la celda unitaria en el espacio real y G son vectores en la red recíproca. Ahora si remplazamos la eq. (21) en la eq. (20) los orbitales de KS quedan así:

$$\psi_i(r) = \psi_{n,k}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G e^{i(G+k) \cdot r} c_{n,k}(G) \quad (22)$$

Siendo n el índice de la banda. Con esta solución es posible tener un grupo de ecuaciones matriciales en el espacio recíproco, remplazando la eq (22) en eq (13) obteniendo como resultado

$$\sum_{G'} \left[-\frac{1}{2} |k + G|^2 \delta_{G,G'} + v_{eff}(G, G') \right] c_{n,k}(G') = \varepsilon_{n,k} c_{n,k}(G) \quad (23)$$

Siendo esta una ecuación más adecuada debido a que reduce el tiempo computacional para los cálculos (Kittel et al. 1996).

1.7. Método del proyector de ondas planas aumentadas (PAW)

Una forma más adecuada para expandir los orbitales de Kohn-Sham, es por medio del proyector de ondas planas aumentadas (PAW) (Blochl 1994), este método es utilizado cuando el sistema contiene metales de transición. Dado que proporciona acceso a la función de onda de todos los electrones. El método PAW fue desarrollado por Blöchl en 1994, y permite incorporar la ventaja de los pseudopotenciales respecto al costo computacional sin perder una descripción precisa de los electrones del core (electrones que están más cerca del núcleo), asemejándolo a un cálculo all-electron (donde se tiene en cuenta todos los electrones del material) (Blochl 1994).

Las funciones de onda tienen diferentes comportamientos en diferentes regiones del espacio, este comportamiento es la principal dificultad de los métodos computacionales para modelar las dos regiones con alta precisión. Cerca al núcleo las funciones de onda oscilan rápidamente debido al fuerte potencial electrónico nuclear, diferente a las funciones de onda en la región lejos del núcleo [27]. PAW busca describir los dos comportamientos, separando las funciones de onda en dos regiones, una suave para las regiones enlazantes (es decir para los electrones de valencia " $\psi_v(r)$ ") y otra para la región de core (región cercana al núcleo " $\psi_N(r)$ "). La primera se resuelve usando funciones de base expandidas en ondas planas. La segunda región se resuelve expandiendo en funciones de onda parciales esféricas centradas. Se impone que la función onda de ambas regiones coincida en valor y

derivada en el punto medio entre ellas, es decir $\psi_v(r_c) = \psi_N(r_c)$ y $\partial\psi_v(r_c) = \partial\psi_N(r_c)$ [27, 32].

1.8. Aproximación del pseudopotencial

En esta aproximación se considera que los electrones más internos del átomo son llamados electrones de core (internos), estos se consideran poco perturbados por el entorno del átomo al que pertenecen, logrando que la densidad electrónica prácticamente no varíe y por lo tanto la energía tampoco lo haga. Distinto a los electrones de valencia que son más susceptibles al entorno del átomo (Anon n.d.).

La aproximación del pseudopotencial consiste es reemplazar el fuerte potencial iónico ($V \sim \frac{Z}{r}$, z representa la carga del núcleo) el cual nos indica que tanto son atraídos los electrones alrededor del núcleo, por un pseudopotencial más suave (V_{pseudo}). Las funciones de onda para los electrones de valencia se sustituyen por pseudofunciones tales que reproduzcan los niveles de energía obtenidos con la función que incluye explícitamente todos los electrones, como se muestra en la Figura 1 (Kohanoff 2006).

Emplear ondas planas ($e^{ik \cdot r}$) resulta muy práctico a veces, aunque se presentan problemas cuando se desea representar las funciones de onda de los electrones en la región más cercana de los núcleos atómicos, porque es necesario un número muy grande de ondas planas para reproducir las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región (Francis & Payne 1990) .

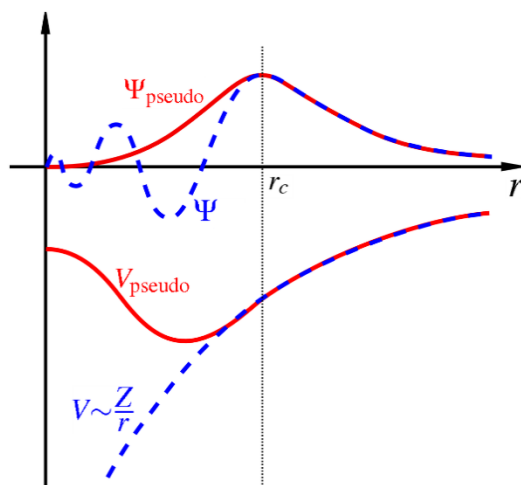


Figura 1. Ilustración esquemática de los potenciales para todos los electrones ($V \sim \frac{Z}{r}$) y para los pseudoelectrones (V_{pseudo}) y sus correspondientes funciones de onda. El radio donde los valores del potencial y función de onda para todos los electrones y los pseudoelectrones coinciden se llama radio de corte r_c .

1.9. Modelo de la supercelda

El método de superceldas consiste en considerar una celda no primitiva y repetirla periódicamente en las direcciones cristalinas. Este método es útil para estudiar superficies, impurezas o defectos, los cuales destruyen la simetría traslacional (Bort 2001). Una superficie representa una rotura de la simetría traslacional (es decir los átomos de la superficie no tienen la misma coordinación que los átomos del volumen).

Técnicamente se puede abordar utilizando el modelo de terrazas (slab model) donde la celda elemental consiste en una terraza de átomos con simetría traslacional en dos dimensiones (Bort 2001).

Una superficie puede tener periodicidad en el plano de la superficie, pero no puede tener periodicidad perpendicular a la superficie. Las condiciones de contorno periódicas garantizan que la terraza sea cíclica en las direcciones x e y , pero exige una repetición de terrazas en la dirección z . La supercelda contiene una terraza de cristal y una región de vacío (Payne et al. 1992).

Para asegurar que los resultados del cálculo representan con precisión una superficie aislada, las regiones de vacío deben ser lo suficientemente amplias para que las caras de las terrazas adyacentes no interactúen. En el caso de utilizar ondas planas, se utiliza la técnica de multi terrazas (multi-slab) donde se considera un número infinito de terrazas que se repiten periódicamente, como si de un material tridimensional se tratara (Bort 2001).

Existen dos formas de construir la supercelda; mediante una terraza simétrica o no simétrica. En la supercelda simétrica ambos lados de la terraza simulan la superficie, por lo tanto, se dejan relajar cuando se estudian las propiedades superficiales, mientras las capas internas se dejan para simular el volumen del material. En la supercelda no simétrica, la terraza solo tiene un lado que representa la superficie, y el otro lado se deja para representar el comportamiento de los átomos en el volumen.

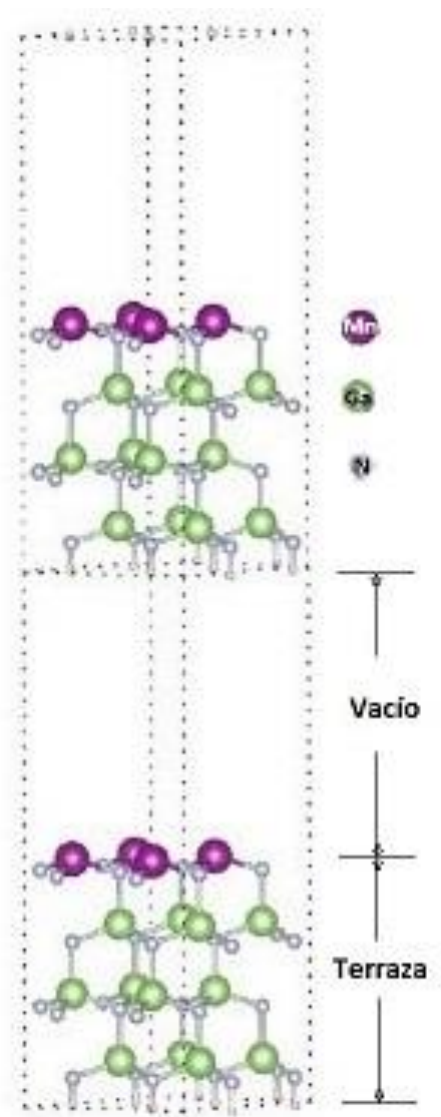


Figura 2. Modelo de terraza y enfoque de supercelda.

METODOLOGÍA

Las Aproximaciones y modelos descritos anteriormente se utilizaron para resolver el problema de muchos cuerpos, en este caso el de las superficies polares y no polares de GaN. Una vez establecidas las aproximaciones para el sistema de muchos cuerpos interactuantes, se procede a analizar las superficies polares y no polares.

Todos los cálculos se realizaron utilizando la teoría del funcional densidad (DFT) implementada en el paquete computacional VASP (Vienna Ab initio simulation package) [42, 43], que realiza cálculos completamente auto consistentes para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (Establecidas en la sección (1.3) de este trabajo. Ver eq.(13)). Los efectos de intercambio y correlación fueron tratados usando la aproximación del gradiente generalizado (GGA), parametrizada por el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew et al. 1996). El funcional es el siguiente: $E_{xc}^{PBE} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{BE}(r_s(r), s(r), \zeta(r))$. Donde $\zeta(\rho \uparrow \rho \downarrow)/\rho$ es la polarización de espín, $r_s = (4\pi\rho/3)^{-1/3}$ es el radio de Wigner-Seitz y $s = |\Delta\rho|/2k_F\rho$, siendo $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ y $\Delta\rho$ la variación de la densidad. Esta aproximación asume que en cada punto la energía de intercambio y correlación depende de la densidad electrónica en ese punto y sus alrededores. La aproximación ha mostrado ser muy eficiente para describir las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de nitruros semiconductores dopados con metales de transición [21]. Se empleó el método del proyector de onda aumentada (PAW) para

representar la interacción del electrón de valencia-núcleo [45, 46], donde los estados d para los átomos de Ga y Mn se incluyeron como electrones de valencia. Las funciones de onda electrónicas se expandieron como una combinación lineal de ondas planas y truncadas para incluir solo ondas planas con energías cinéticas menores que 500 eV (debido a que estas fueron suficientes para describir nuestro sistema). Se utilizaron dos mallas centradas en Gamma, una de $6 \times 6 \times 1$ para la superficie polar y la otra de $3 \times 6 \times 1$ para las no polares, con el propósito de muestrear la matriz irreducible de la Zona de Brillouin en el régimen especial Monkhorst-Pack [47]. Es decir, se graficó la energía total como función de la malla de puntos k , seleccionando la malla k óptima cuando el cambio en la energía total fue menor a 0.1 meV respecto a la malla de puntos k más fina, y por tanto de mayor coste computacional. Esta malla de puntos k representa un balance óptimo entre la precisión del cálculo y el coste computacional. Se adoptó la técnica de Methfessel-Paxton con un ancho de llenado de 0.1 eV. Methfessel-Paxton es un método de muestreo para la integración de la zona Brillouin en metales que converge exponencialmente con el número de puntos de muestreo, sin la pérdida de precisión de las técnicas normales de ensanchamiento. El esquema se basa en aproximaciones suaves a las funciones δ (delta de Dirac, $\delta(x-a)$, cuando $x=a$ la función tiende a infinito y para otro valor de x da 0) y de paso que se construyen para dar el resultado exacto al integrar polinomios de un grado prescrito. Estos parámetros aseguran una convergencia menor que 5 meV para la energía total (esto nos indica que la diferencia de energía actual con la energía anterior en el cálculo es igual a 5 meV). Las superficies polares y no polares de GaN se modelaron utilizando el método supercelda, donde las condiciones de contorno

periódicas son aplicadas a una celda central para que se repita periódicamente a lo largo del espacio tridimensional. Se utilizó una terraza asimétrica de 4 bicapas de GaN para la superficie del plano c (0001) y se utilizó una terraza simétrica de 1x1 y 16 capas de GaN para las superficies del plano a ($11\bar{2}0$) y del plano m ($10\bar{1}0$). En todos los casos, se usó una región de vacío de 16 Å en la dirección z . En el caso de la superficie polar de GaN, Se utilizó la geometría 2×2 y los enlaces sueltos en la capa inferior de N se saturaron con átomos de pseudohidrógeno, cada uno con una carga fraccionaria de 0,75 e.

2.1. Estabilidad magnética

La estabilización magnética (consiste en determinar los estados magnéticos de los planos) para los átomos de Mn fue contrastada mediante el uso de una disposición de espín ferromagnético (FM) o anti ferromagnético (AFM) inicial para diferentes concentraciones de Mn para los planos m , a y c . Se realizaron cálculos de energía de formación para los estados FM y AFM con el fin de determinar los estados magnéticos correspondientes de los planos m , a y c . Se calculó la energía de formación superficial mediante:

$$E_F = E_{total} - E_{ref} - \eta_{Mn}\mu_{(Mn)} - \eta_{Ga}\mu_{(Ga)} - \eta_N\mu_{(N)} \quad (24)$$

Donde E_{total} es la energía total de la configuración considerada, E_{ref} la energía total de la configuración de referencia (superficie limpia polar y no polar de GaN), $\mu_{(Mn)}$ es el potencial químico de los átomos de Mn (energía de los átomos en sus estructuras cristalinas) y η_{Mn} es el exceso o déficit de átomos de Mn, con respecto a la superficie sin dopar, la definición es similar para η_{Ga} , η_N , $\mu_{(Ga)}$, $\mu_{(N)}$ [49, 50]. Los potenciales químicos dependen de las condiciones experimentales bajo el cual se crece el material. Para determinar estas cantidades, utilizamos la relación:

$$\mu_{(GaN-bulk)} = \mu_{(Ga)} + \mu_{(N)}.$$

Suponiendo que las superficies de GaN están en equilibrio con GaN-bulk (Nitruro de galio en el volumen), donde $\mu_{(GaN-bulk)}$ es el potencial químico de GaN en la fase de wurtzita. Además, el potencial químico de cada especie atómica debe ser lo suficientemente bajo para evitar la formación de fases indeseables [50 – 52].

2.2. Estabilidad estructural

La distorsión atómica se determinó por medio de los porcentajes de cambio de las distancias entre las capas atómicas de las superficies de GaN de:

$$\Delta d_{ij} = \frac{d_{ij} - d_{ij}^0}{d_{ij}^0} \times 100\% \quad (25)$$

Donde $i = 1, 2, 3 \dots$ y $j = i+1 \dots$, d_{ij} son las distancias entre capas atómicas relajadas, d_{ij}^0 son las distancias entre capas de la superficie sin relajarse. La sustitución de Ga por Mn se

representa mediante la notación $(z_1 / z_2 / z_3)$, donde z_1 , z_2 y z_3 representan el número de átomos de Mn en la primera, segunda y tercera capa, respectivamente. En la Figura 3 se muestran las estructuras de supercelda para los planos no polar de GaN, m y a , y el plano c polar, con la sustitución de un átomo de Ga por Mn (MnGa) en la primera capa, es decir, $(1/0/0)$ configuración.

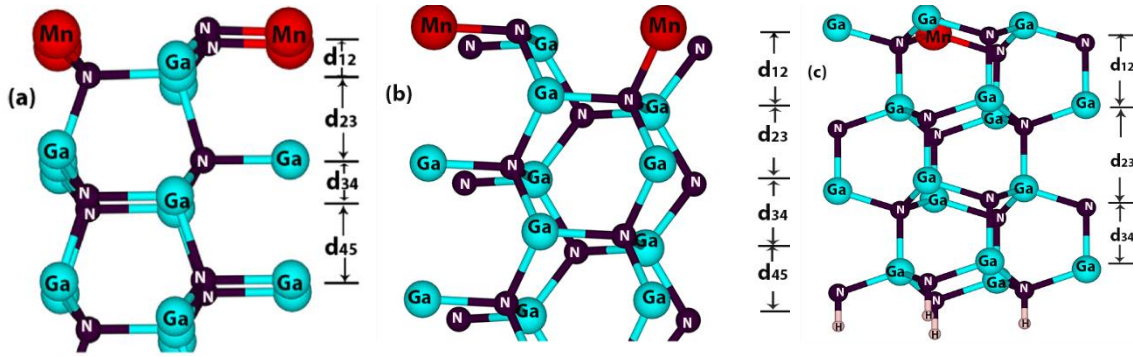


Figura 3. Configuración $(1/0/0)$ para la incorporación de Mn en el plano m , a y c de GaN, respectivamente.

d_{12} , d_{23} , d_{34} y d_{45} son las distancias entre capas atómicas.

El porcentaje de cambio total de las capas atómicas se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta d = \frac{|d_{12}| + |d_{23}| + |d_{34}| + |d_{45}|}{4} \quad (26)$$

Construcción de las superficies.

En la Figura 4 se muestra un modelo didáctico para crear una superficie y la correspondiente terraza atómica a partir de la celda unitaria correspondiente a un volumen cristalino. La superficie se puede formar cortando y removiendo partes del cristal como se muestra en la Figura 4(a) y 4(b) para construir una terraza atómica se vuelve a cortar el cristal por un plano paralelo a la superficie libre obtenida en el primer corte como se muestra en la Figura 4 (c).

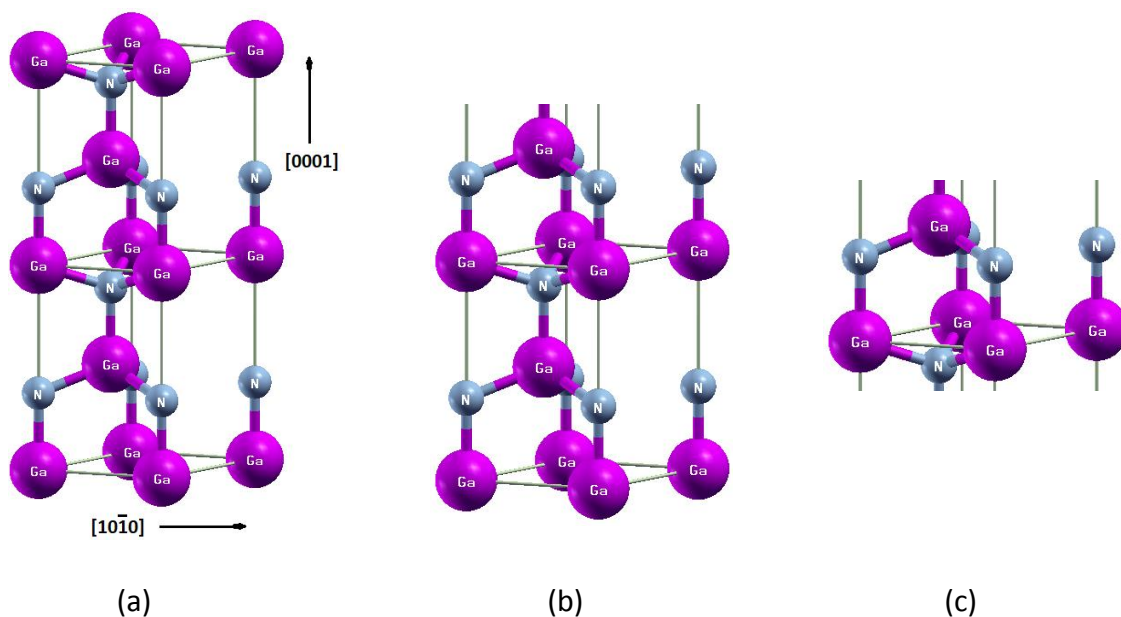


Figura 4. Imagen de la formación de una superficie y la correspondiente terraza atómica a partir de una supercelda cristalina tipo wurtzita.

El plano c corresponde a un corte perpendicular a la dirección $[0001]$ de la estructura wurtzita, ver Figura 4(a). La superficie generada es conocida como plano c , tiene una red de bravais hexagonal en dos dimensiones como se muestra en la vista lateral del plano c , ver figura 5(c) nos indica que esta es una superficie polar porque termina en una especie atómica, en este caso termina en átomos de Ga.

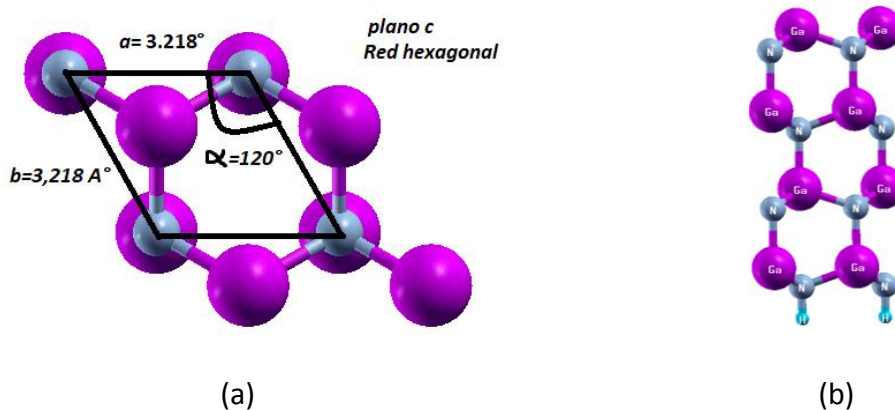


Figura 5. (a) vista superior del plano c y (b) vista lateral del plano c

El plano a corresponde a un corte perpendicular a la dirección $[11\bar{2}0]$ de la estructura wurtzita, ver figura 4(a). La superficie generada es conocida como plano a , y cuenta con una red de bravais rectangular en dos dimensiones como se muestra en la Figura 6 (a).

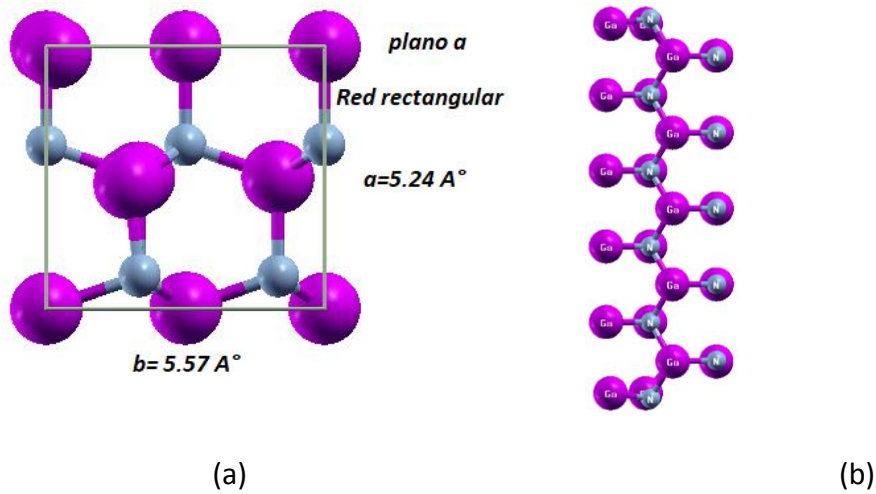


Figura 6. (a) Vista superior del plano a y (b) vista lateral del plano a

La vista lateral del plano a , (ver figura 6(b)), nos indica que esta es una superficie no polar, porque no termina en una especie atómica, si no en dos especies atómicas (Nitrógeno y galio). El plano m corresponde a un corte perpendicular a la dirección $[10\bar{1}0]$ de la estructura wurtzita, ver figura 4(a). La superficie generada es conocida como plano m , y cuenta con una red de bravais rectangular en dos dimensiones como se muestra en la Figura 7 (a).

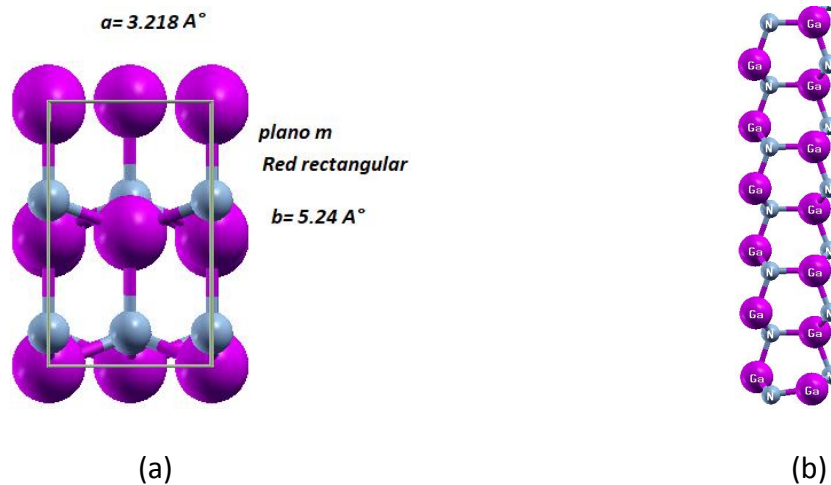


Figura 7. (a) vista superior del plano m y (b) vista lateral del plano m .

La vista lateral del plano m , (ver figura 7(b)). Nos indica que esta es una superficie no polar, porque no termina en una especie atómica, si no en dos especies atómicas (Nitrógeno y galio). A continuación, se muestran los parámetros utilizados en los cálculos.

- Funcional de intercambio y correlación

Aproximación del gradiente generalizado (GGA) implementado en el funcional Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE)

- Interacción Ion-electrón
Proyector de ondas aumentadas

- Encut
500 eV

- Puntos K
6x6x1- Polar y 3x6x1- no polar

- Vacío
16 Å

RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo se organizan y se presentan en seis partes. La primera se refiere al estudio de las propiedades estructurales y energéticas del sistema objeto de estudio después de la incorporación de átomos de Mn en el plano *c*. En la segunda parte se estudia las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema después de la incorporación de átomos de Mn en el plano *c*. La tercera parte se centra en estudiar las propiedades estructurales y energéticas del sistema después de la incorporación de átomos de Mn en el plano *a*. Luego en la cuarta parte se determinan las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema después de la incorporación de átomos de Mn en el plano *a*. En la quinta parte se muestran las propiedades estructurales y energéticas del sistema después de la incorporación de átomos de Mn en el plano *m*, y finalmente se presentan las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema después de la incorporación de átomos de Mn en el plano *m*.

3.1. Propiedades estructurales y energéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano *c*

En esta sección se analiza la respuesta estructural y energética del GaN después de incorporar átomos de Mn en el plano *c* de GaN. En la Tabla 1 se puede observar que la configuración de energía más estable del plano *c* es la (4/0/0) con una *EF* de 0.178 eV y una distancia de enlace *dMn-N* de 1,93 Å. Esta sustitución induce un cambio estructural (que tanto aumentaron los

porcentajes de cambio, como lo muestra la eq (26)) total de alrededor de 1.5% (se calcula con la eq (27)), siendo esta la mayor distorsión para este plano. Esto puede ser debido a que los radios de átomos de Mn son más grandes que los átomos de Ga. La siguiente configuración más estable en el plano *c* de GaN es la (3/0/0) con una *EF* de 0.122 eV y una distancia de enlace d_{Mn-N} de 1.91 Å. Siendo la segunda distancia más pequeña de este plano. La tercera configuración más estable es la (2/0/0) con una *EF* de -0.097 eV y con la distancia d_{Mn-N} de 2.00 Å. Las siguientes configuraciones estables son (0/4/0), (1/1/0), (0/3/0), (0/2/0) con energías de formación de 0.200 eV, 0.214 eV, 0.281 eV y 0.323 eV, respectivamente. Las configuraciones (0/1/0), (0/0/4), (0/0/3), (0/0/1) son las menos estables en este plano, las primeras tres tienen energías de formación de 0.534 eV, 0.664 eV y 0.671 eV, respectivamente. La configuración (0/0/1) con *EF* de 1.027 eV es la configuración más inestable para el plano *c* de GaN dopado con Mn. Estos resultados indican que los átomos de impureza de Mn no migran al volumen de GaN y prefieren incorporarse en la primera capa del plano *c*. Además, se puede observar que los átomos de Mn prefieren el acoplamiento antiferromagnético en la superficie polar *c* de GaN, es decir estos acoples presentan las menores energías de formación. Es decir estas configuraciones presentan menores energías de formación que las configuraciones ferromagnéticas. Un comportamiento antiferromagnético para átomos de Mn en la superficie polar GaN (0001) wurtzita y GaN (1 1 1) superficie zinc blenda también fue reportado por Echeverría-Arrondo et al. (Echeverría Arrondo C 2014). En la Figura 8 se observa que las energías de formación del acople AFM (línea naranja) son menores que la configuración FM (línea púrpura), excepto en la configuración (1/0/1) FM. En esta figura también se observa que

los porcentajes de cambio del acople AFM son mayores que los porcentajes del acople FM, esto quiere decir que las estructuras en el acople AFM presentan mayores cambios estructurales, en otras palabras, las distancias entre capas atómicas (d_{ij}) tuvieron mayores cambios en este acople. Al sustituir los átomos de Ga por átomos de Mn se crea una perturbación alrededor de esta impureza y hace que estas distancias cambien. Igualmente en la figura se observa que para las configuraciones en las que solo se dopa el plano con un átomo de Mn, solo se podría tener una configuración FM. Se necesitarían mínimo dos átomos de Mn para hacer un acople AFM entre ellos.

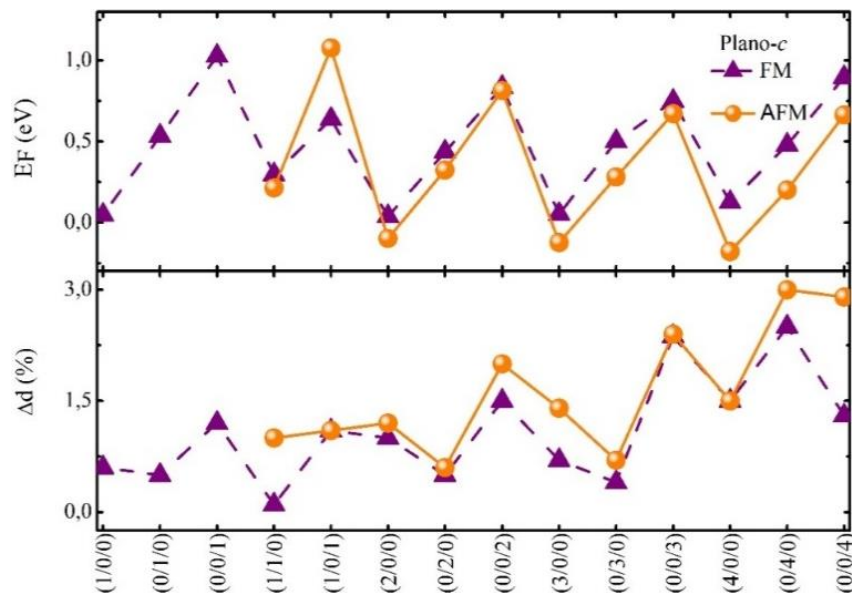


Figura 8. Energía de formación (E_F en eV), porcentaje de cambio total de las distancias entre capas atómicas (Δd en %) como función de las configuraciones ($z_1/z_2/z_3$), para el plano c.

De la Tabla 1, se concluye que la incorporación de Mn en la primera capa de la superficie polar del plano c , proporciona las configuraciones energéticamente más favorables. También se observó que las configuraciones más inestables tienen las mayores distancias entre átomos de Mn y los de N adyacentes.

Tabla 1. Superficie polar c de GaN, concentración de Mn, configuración ($z_1 / z_2 / z_3$), energía de formación (E_F en eV), diferencia de energía magnética entre ferromagnéticos y acoplamiento antiferromagnético (ΔE en meV), momento magnético total (MMT en μ_B / Mn-átomo), distancia de enlace entre el Mn y el átomo de N más cercano (d_{Mn-N} en Å), porcentaje de distancia de capa dij y configuración magnética Mn-Mn estable.

%	($z_1/z_2/z_3$)	E_F (eV)	ΔE (eV)	MMT (μ_B)	d_{Mn-N}	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	Δ_{34} (%)	Δ_{45} (%)	Estable
0.062	(1/0/0)	0.047	-	4.106	2.00	-0.98	0.33	0.00	-	AFM
0.062	(0/1/0)	0.534	-	2.959	1.89	-0.91	-0.14	0.00	-	AFM
0.062	(0/0/1)	1.027	-	4.027	1.97	-0.75	1.58	0.00	-	AFM
0.125	(1/1/0)	0.214	81	-0.535	1.92	-1.96	-0.03	0.00	-	AFM
0.125	(1/0/1)	0.638	-438	4.251	2.00	-1.13	1.19	0.00	-	FM
0.125	(2/0/0)	-0.097	136	-0.000	1.96	-2.02	0.44	0.00	-	AFM
0.125	(0/2/0)	0.323	112	0.345	1.90	-0.87	-0.38	0.00	-	AFM
0.125	(0/0/2)	0.814	21	0.090	1.97	-1.23	2.77	0.00	-	AFM
0.187	(3/0/0)	-0.122	175	-1.043	1.91	-2.42	0.38	0.00	-	AFM
0.187	(0/3/0)	0.281	218	-0.995	1.96	1.20	-0.36	0.00	-	AFM
0.187	(0/0/3)	0.671	76	1.185	1.94	-0.81	3.12	0.00	-	AFM
0.250	(4/0/0)	-0.178	303	0.001	1.93	-0.81	0.40	0.00	-	AFM
0.250	(0/4/0)	0.200	278	0.000	1.96	5.41	-0.54	0.00	-	AFM
0.250	(0/0/4)	0.664	231	0.220	1.97	0.52	5.34	0.00	-	AFM

3.2. Propiedades electrónicas y magnéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano *c*.

La Figura 9 muestra la Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) del plano *c* de GaN. Los estados 3d-Ga (línea gruesa purpura) y los estados 2p-N (línea gruesa naranja). La energía de Fermi se fija en cero (Esta es una convención común en el campo de la estructura electrónica de sólidos, y se realiza únicamente para graficar e interpretar fácilmente los resultado de la DOS y la estructura de bandas. Como se sabe, el valor absoluto del nivel de Fermi no tiene significado en materiales semiconductores, y para el caso de metales representa el nivel de energía más alto ocupado por los electrones del sistema a cero Kelvin). La densidad de estado positiva corresponde a la región de espín mayoritario (spin-up) y la negativa a la región de espín minoritario (spin-dn). En la Figura 9 se observa que el plano *c* tiene un comportamiento metálico, donde los estados 3d-Ga tienen la mayor contribución a la densidad de estados.

En la Figura 10 se presenta la densidad de estados total (DOS) y parcial (PDOS) de la configuración (4/0/0) AFM relajada del c-GaN dopado con Mn. En las dos regiones de espín, mayoritario (spin-up) y minoritario (spin-dn) se pueden observar estados que cortan el nivel de Fermi (Línea vertical en 0 eV), presentando un comportamiento metálico. Con respecto a la densidad de estados parcial (PDOS) en la región spin-up, por debajo del nivel de Fermi, podemos observar una mayor contribución de los estados 3d-Mn (línea gruesa naranja) entre

el rango de energías de -1.5 a 0 eV y una menor contribución de los estados 2p-N (línea gruesa naranja) por debajo y cerca del nivel de Fermi en la DOS

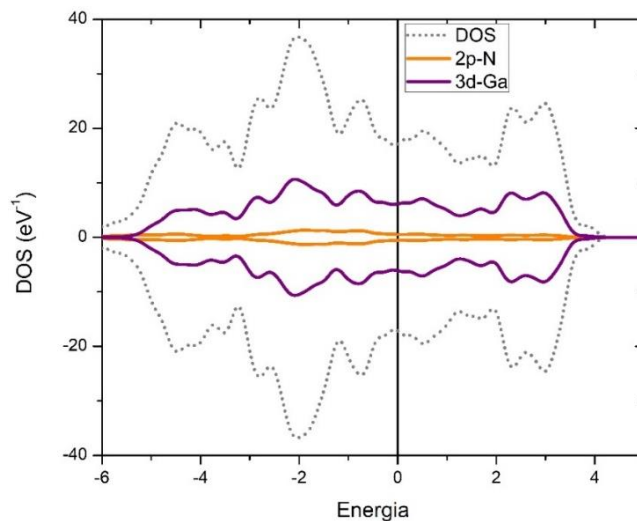


Figura 9. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) del plano *c* de GaN. Estados 3d de Ga (línea gruesa púrpura). Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (*spin-up*) y las negativas a la región de espín minoritario (*spin-dn*).

Se puede concluir que las impurezas de Mn no alteran el carácter metálico, esto se afirma, porque la densidad de estados de la superficie del plano *c* limpia como dopada muestra un comportamiento metálico. Además se observa la simetría de la densidad de estados para la región de espín mayoritario, como en la región de spin minoritario, indicando que no presenta magnetización esta configuración. Recordando que la magnetización se da cuando hay una diferencia de estados, es decir habrá electrones desapareados.

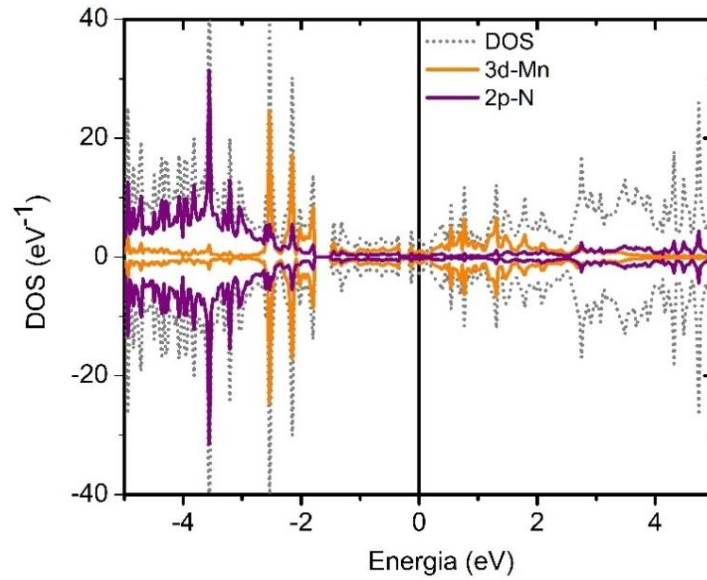


Figura 10. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) de la configuración (4/0/0) AFM del plano c de GaN dopado con Mn. Estados 3d de Mn (línea gruesa naranja) y 2p del Nitrógeno (línea gruesa púrpura). La energía de Fermi se fija en cero. Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (spin-up) y las negativas a la región de espín minoritario (spin-dn).

La respuesta del sistema en cuanto a la magnetización, después de la incorporación de átomos de Mn en el plano c , se muestran en la Figura 12. Se observa en la gráfica que las configuraciones, en las cuales los átomos tienen un acople ferromagnético (FM) presentan una mayor magnetización, debido a que los electrones de los estados 3d del manganeso cuyos espines se alinean en una dirección paralela gracias a las interacciones cuánticas de intercambio entre electrones, donde cada momento magnético trata de orientar sus momentos magnéticos vecinos en la misma dirección. Este comportamiento difiere a las configuraciones donde los

átomos tienen un acople anti ferromagnético, que presentan menores magnetizaciones.

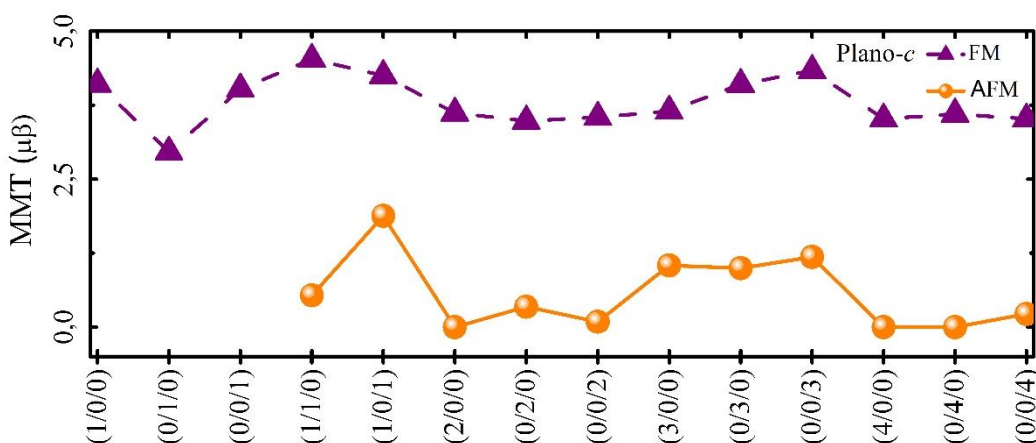


Figura 11. Momento magnético total del plano c, el acople anti ferromagnético se representa con las líneas color naranja y el acople ferromagnético con el color púrpura.

3.3. Propiedades estructurales y energéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano a

En la tabla 2 se muestran los datos del plano *a* de GaN, es decir, la superficie GaN (1120), se observó que la sustitución de Mn más estable es la configuración (2/0/0) con un acople FM entre los átomos de Mn, con una energía de formación E_F de -4.526 eV y presenta la segunda menor diferencia de energía entre los estados FM y AFM (ΔE) de -0.02 meV. Además, presenta el menor cambio estructural total de ~3,9 %. La segunda configuración más estable es la (4/0/0) con una E_F de -4.516 eV y una magnetización de 4.003 μ_B , siendo esta la segunda más grande del plano *a*, con un acople FM entre los átomos de Mn. Esta configuración también cuenta con el mayor cambio estructural total de ~4.003 % y la segunda diferencia de energía ΔE más grande

del plano de -1109.1 meV. La siguiente configuración estable es la (3/0/0) con un acoplamiento AFM entre los átomos de Mn y con E_F de -4.429. Luego se tiene la configuración (1/0/0) con E_F -4.185 eV y la mayor distancia d_{Mn-N} de 3,59 Å. Siguiendo la configuración (0/0/2), que cuenta con una E_F -3,830 eV y la menor diferencia de energía ΔE de -0.01 meV. Además, se tienen otras configuraciones estables como son (0/0/2), (0/0/4), (0/4/0), (0/3/0), (0/0/3), (0/1/0), (0/0/1) con magnetización de $\sim 4.00 \mu_B$ y energías de formación de -3.830 eV, -3.829 eV -3.808 eV, -3.756 eV, -3.721 eV, -3.616 eV y -3.478 eV, respectivamente. Finalmente, las configuraciones menos estables energéticamente son (4/2/0), (2/4/0), (2/2/0), (2/0/2) y (0/2/2) con energías de formación de 0.331 eV, 0.650 eV, 0.833 eV, 0.867 eV y 1.126 eV.

Por lo tanto, se concluye que los átomos de Mn prefieren incorporarse en la primera capa del plano *a*. Además, podemos observar que la incorporación de átomos de Mn en este plano no tiene una preferencia notable por el acoplamiento FM o AFM (es decir la energía de formación para las distintas configuraciones son muy cercanas, tanto para el acople FM como para el AFM). También se puede resaltar que la mayoría de las configuraciones presentaron magnetizaciones en promedio, de $4.0 \mu_B$. Cabe resaltar que las concentraciones también se fueron modificando y la magnetización fue casi constante, solo en las configuraciones de mayor concentración y donde los átomos no se encontraban en una sola capa, se presentó una baja magnetización.

Tabla 2. Superficie no polar a de GaN, concentración de Mn, configuración ($z_1 / z_2 / z_3$), energía de formación (E_F en eV), diferencia de energía magnética entre ferromagnéticos y acoplamiento antiferromagnético (ΔE en meV), momento magnético total (MMT en μ_B / Mn-átomo), distancia de enlace entre el Mn y el átomo de N más cercano (d_{Mn-N} en Å), porcentaje de distancia de capa dij y configuración magnética Mn-Mn estable.

%	($z_1/z_2/z_3$)	E_F (eV)	ΔE (eV)	MMT (μ_B)	d_{Mn-N}	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	Δ_{34} (%)	Δ_{45} (%)	Estable
0,045	(1/0/0)	-4.185	-	3.995	3.59	-7.76	2.39	-0.26	0.31	-
0,045	(0/1/0)	-3.616	-	4.000	1.89	-8.31	2.07	-0.17	0.23	-
0,045	(0/0/1)	-3.478	-	4.000	1.98	-8.60	3.35	0.35	0.26	-
0,090	(2/0/0)	-4.526	-0.02	3.995	1.84	-7.53	2.09	-0.15	0.28	FM
0,090	(0/2/0)	-3.798	47.75	-0.049	1.92	-8.47	1.79	-0.10	0.22	AFM
0,090	(0/0/2)	-3.830	-0.01	4.000	1.92	-8.94	3.77	0.44	0.18	FM
0,136	(3/0/0)	-4.429	72.42	1.509	1.84	-7.62	2.19	-0.22	0.36	AFM
0,136	(0/3/0)	-3.756	-209.51	4.001	1.91	-5.42	2.94	-0.59	0.33	FM
0,136	(0/0/3)	-3.721	-132.71	4.000	1.92	-9.19	4.35	0.92	0.10	FM
0,181	(4/0/0)	-4.516	-1109.1	4.003	1.84	-6.74	1.59	-0.09	0.23	FM
0,181	(0/4/0)	-3.808	-667.55	4.001	1.94	-8.04	3.31	-0.49	0.40	FM
0,181	(0/0/4)	-3.829	-1450.4	4.000	1.93	-9.58	5.08	1.13	0.03	FM
0,181	(2/2/0)	0.833	-0.20	4.005	1.79	-7.26	3.04	-0.72	0.21	FM
0,181	(0/2/2)	1.126	-24.00	4.002	1.87	-9.99	1.73	1.14	-0.11	FM
0,181	(2/0/2)	0.867	300.00	-0.986	1.82	-13.32	1.86	0.82	-0.22	AFM
0,272	(2/4/0)	0.650	-64.00	-0.676	1.83	-14.71	4.05	-0.73	0.26	FM
0,272	(4/2/0)	0.331	340.00	0.683	1.79	-15.25	3.40	-0.66	0.08	AFM

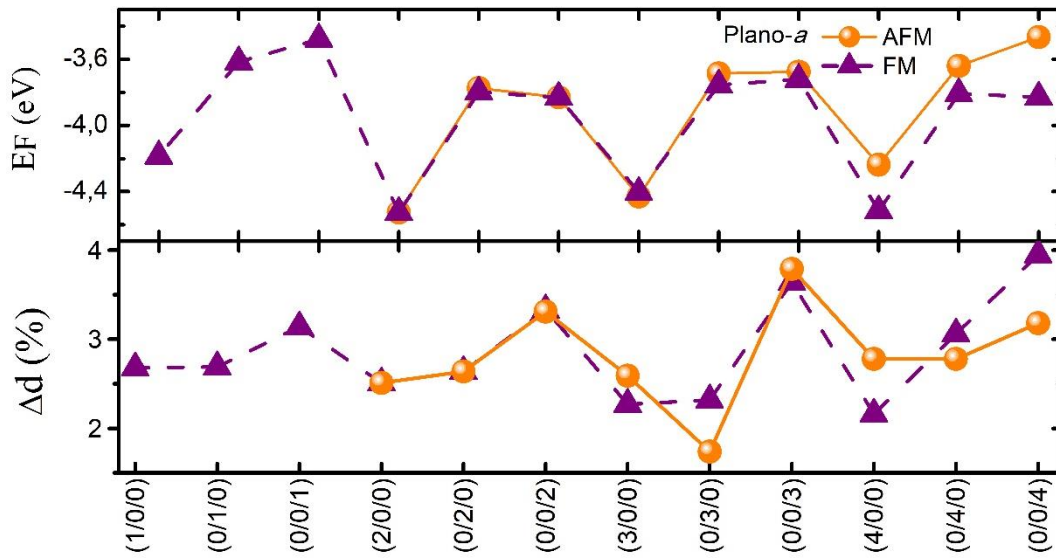


Figura 12. Energía de formación (E_F en eV) y el porcentaje de cambio total de las distancias entre capas atómicas (Δd en %) como función de las configuraciones ($z_1 / z_2 / z_3$), para el plano a .

3.4. Propiedades electrónicas y magnéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano a

La Figura 13 muestra la Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) del plano a de GaN, siendo los estados 2p-N (línea purpura) y los estados 4p-Ga (línea naranja) los contribuyentes a la densidad de estados. Se nota el comportamiento semiconductor del plano a de GaN, siendo los estados 2p-N quienes tienen la mayor contribución a la densidad de estados. Se observa una simetría en la densidad de estados, indicando que el plano es no magnético. Con un gap de aproximadamente 2 eV.

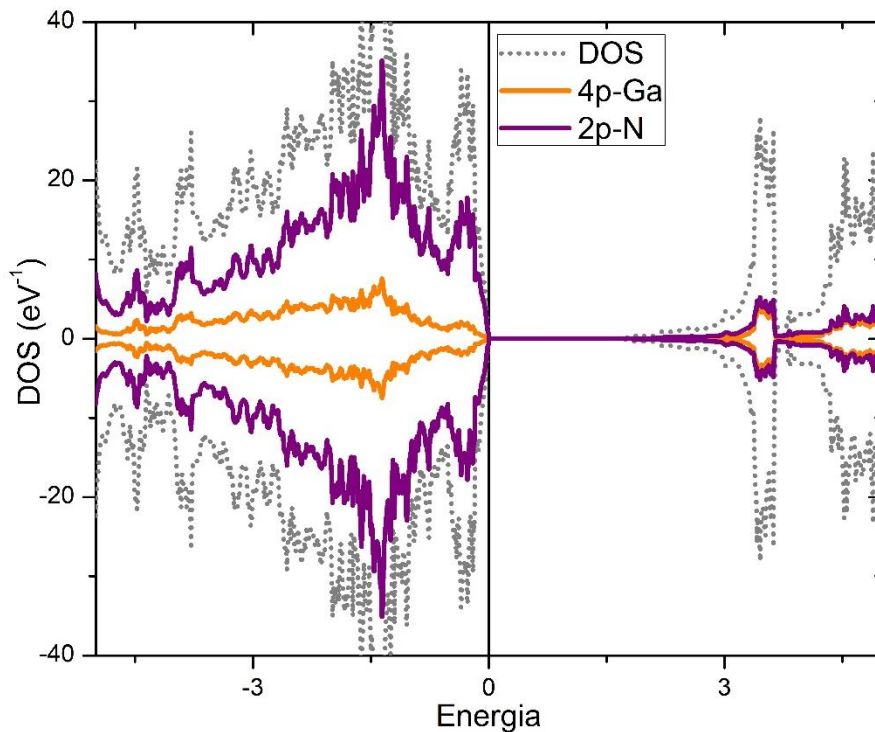


Figura 13. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) del plano *a* de GaN. Estados 2p-N (línea purpura) y 2p del Nitrógeno (línea gruesa púrpura). La energía de Fermi se fija en cero. Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (*spin-up*) y las negativas a la región de espín minoritario (*spin-dn*).

En la Figura 14 se muestra la densidad de estados de la configuración (2/0/0) FM, siendo esta la configuración más estable energéticamente del plano *a*. En las regiones *spin-up* y *spin-dn* se observa que los estados no logran sobrepasar el nivel de Fermi (línea punteada), mostrando así un comportamiento semiconductor con una brecha de energía de ~ 0.3 eV en la región *spin-up* y una brecha de energía de ~ 1.9 eV para la región *spin-dn*. Además, se observa que la densidad de estados para la región *spin-up* no es simétrica con la región *spin-dn*, indicándonos que la configuración (2/0/0) FM presenta magnetización. Con respecto a la PDOS en la región *spin-*

up debajo del nivel de Fermi es notable una mayor contribución de los estados 3d-Mn, entre el rango de energías de -0.7 a 0 eV y una menor contribución de los estados 2p-N. En la región spin-dn por debajo del nivel de Fermi podemos notar que los estados ocupados 2p-N que van de -3 a -1.4 eV, son los que tienen una mayor contribución en la DOS. Por encima del nivel de Fermi se muestran 2 picos de estados 3d-Mn localizados en 0.6 y 0.8 eV los cuales se sobrelapan con dos picos pertenecientes a los estados 2p-N. Por lo tanto, la magnetización observada en esta capa podría ser debido a la hibridación entre los estados 2p-N y 3d-Mn.

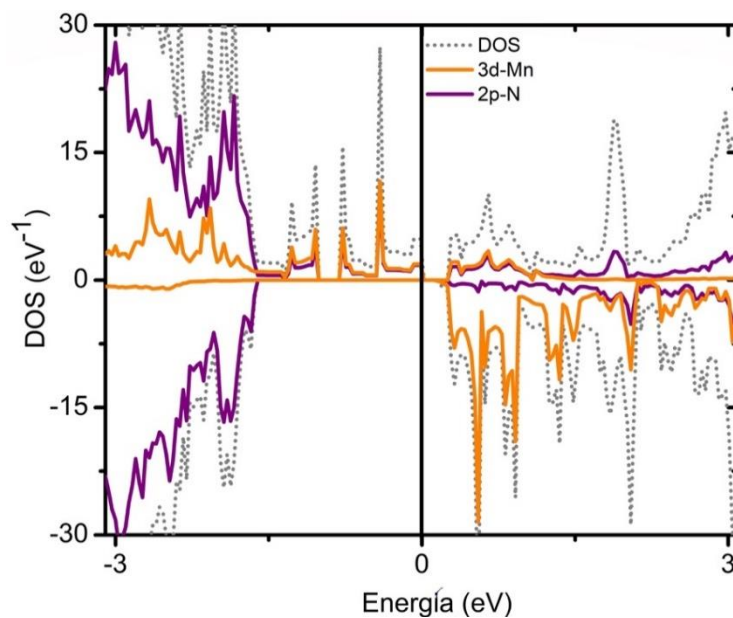


Figura 14. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) de la configuración (2/0/0) FM del plano a de GaN dopado con Mn. Estados 3d de Mn (línea gruesa naranja) y 2p del Nitrógeno (línea gruesa púrpura). La energía de Fermi se fija en cero. Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (spin-up) y las negativas a la región de espín minoritario (spin-dn).

Las magnetizaciones para la incorporación de átomos de manganeso en el plano a , se muestran en la Figura 15. Se observa en la figura que las configuraciones, en las cuales los átomos tienen un acople ferromagnético (FM) presentan una mayor magnetización, en promedio de $4\mu_B$. Esto puede ser debido a que el estado 3d-Mn cuenta con 5 orbitales desapareados y uno de ellos puede quedar apareado con un electrón del estado 2p-N. Diferente a las configuraciones donde los átomos tienen un acople anti ferromagnético, que presentan menores magnetizaciones, excepto las configuraciones (2/0/0) AFM y (0/0/2) AFM que cuentan con una magnetización de $4\mu_B$, esto podría ser debido a que estas configuraciones, inician con un acople anti ferromagnético, pero el sistema prefiere el acople ferromagnético y eso hace que presenten una magnetización alta, en este caso de $4\mu_B$. Se puede destacar que las configuraciones con menor magnetización son la (0/2/0) AFM y (0/3/0) AFM.

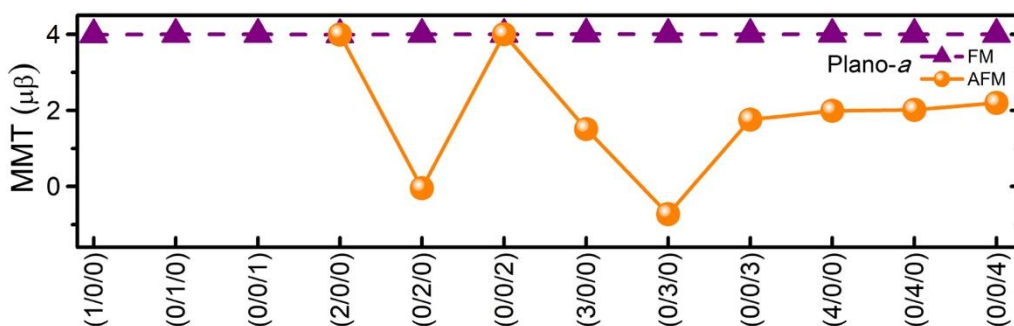


Figura 15. Momento magnético total del plano a , el acople anti ferromagnético se representa con las líneas color naranja y el acople ferromagnético con el color púrpura.

3.5. Propiedades estructurales y energéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano m

En la Tabla 3 se puede observar que la incorporación de Mn en este plano no tiene una preferencia notable por los acoplos FM o AFM. Se observa que, para una concentración dada, las configuraciones donde los átomos están en las primeras capas presentan las menores distancias entre el manganeso y el nitrógeno adyacente $d_{\text{Mn-N}}$. En la Figura 16 se observa que las configuraciones (2/2/0) FM, (2/0/2) FM y (2/2/0) FM son las más estables energéticamente, con energías de formación de 0.424 eV, 0.604 eV y 0.424 eV respectivamente. También se puede observar que los átomos de Mn prefieren situarse en las primeras capas del plano. De igual forma en la Figura 16 es notable que la gran mayoría de las configuraciones con acople ferromagnético entre los átomos, presenten mayores cambios estructurales (Δd en %).

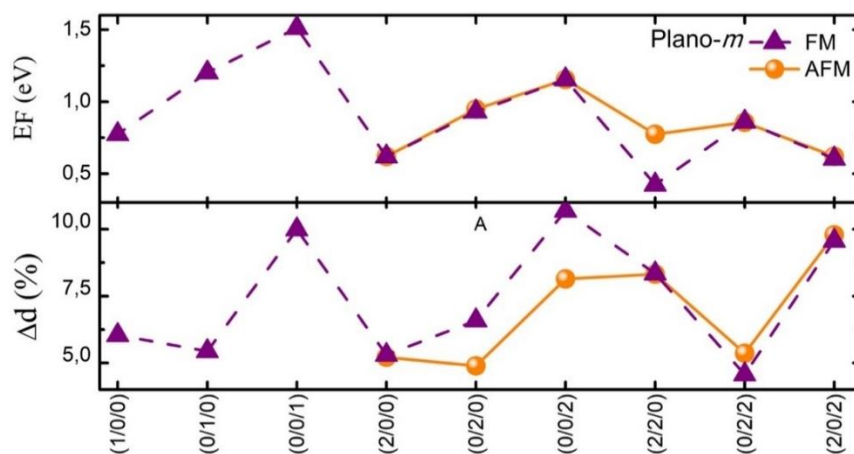


Figura 16. Energía de formación (E_F en eV), y porcentaje de cambio total de las distancias entre capas atómicas (Δd en %) como función de las configuraciones ($z_1 / z_2 / z_3$), para el plano m .

Tabla 3. Superficie no polar m de GaN, concentración de Mn, configuración ($z_1 / z_2 / z_3$), energía de formación (E_F en eV), diferencia de energía magnética entre ferromagnéticos y acoplamiento antiferromagnético (ΔE en meV), momento magnético total (MMT en μ_B / Mn-átomo), distancia de enlace entre el Mn y el átomo de N más cercano (d_{Mn-N} en Å), porcentaje de distancia de capa dij y configuración magnética Mn-Mn estable.

%	($z_1/z_2/z_3$)	E_F (eV)	ΔE (eV)	MMT(μ_B)	d_{Mn-N}	Δ_{12} (%)	Δ_{23} (%)	Δ_{34} (%)	Δ_{45} (%)	Estable
0,062	(1/0/0)	0.774	-	4.004	1.81	-18.21	3.34	-2.08	0.55	-
0,062	(0/1/0)	1.202	-	3.954	1.88	-15.74	3.16	-2.28	0.59	-
0,062	(0/0/1)	1.512	-	4.000	1.97	-23.16	4.86	7.88	-4.09	-
0,125	(2/0/0)	0.620	-0.001	4.041	1.83	-15.56	3.11	-2.03	0.52	FM
0,125	(0/2/0)	0.930	-36.69	3.991	1.89	-19.76	3.65	-2.36	0.60	FM
0,125	(0/0/2)	1.154	-0.004	4.000	1.95	-28.62	9.71	-3.38	1.08	FM
0,250	(2/2/0)	0.424	209	0.367	1.84	-31.33	1.36	-0.35	0.29	FM
0,250	(0/2/2)	0.856	9.5	-0.037	1.82	-17.46	-0.02	3.53	0.46	AFM
0,250	(2/0/2)	0.604	-46	0.406	1.84	-33.30	2.56	2.45	-0.00	FM

3.6. Propiedades electrónicas y magnéticas para la incorporación de átomos de manganeso en el plano m

La Figura 17 muestra la densidad de estados total (DOS) del plano m de GaN, notándose su comportamiento semiconductor, siendo los estados 2p-N quienes tienen la mayor contribución a la densidad de estados. Con un gap de aproximadamente de 2 eV.

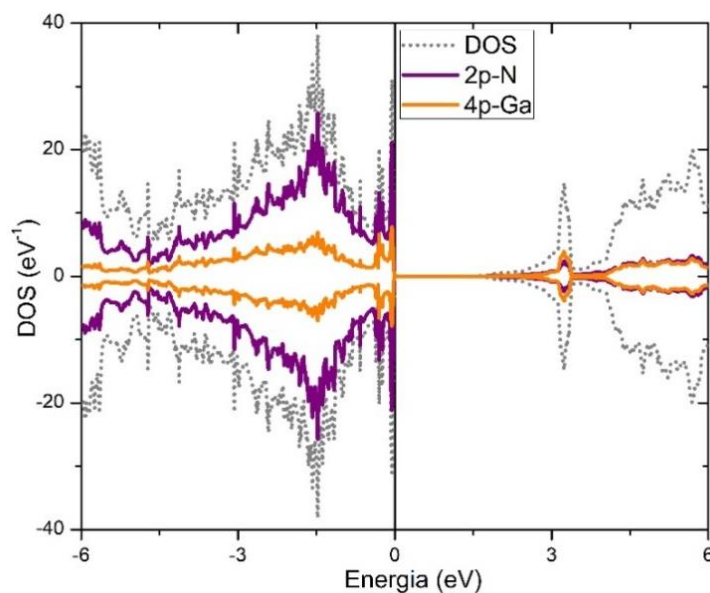


Figura 17. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) de la configuración (2/0/0) FM del plano m de GaN dopado con Mn. La energía de Fermi se fija en cero. Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (spin-up) y las negativas a la región de espín minoritario (spin-dn).

En la Figura 18 se muestra la densidad de estados de la configuración más estable energéticamente del plano m , es decir la configuración (2/0/0) FM. En la región spin-up se pueden observar estados que cortan el nivel de Fermi (línea punteada), presentando un comportamiento metálico, diferente a la región spin-dn que presenta un comportamiento de semiconductor con una brecha de energía de ~ 1.7 eV. Con respecto a la PDOS en la región spin-up debajo del nivel de Fermi es notable una mayor contribución de los estados 3d-Mn entre el rango de energías de -1.7 a 0 eV y una menor contribución de los estados 2p-N. En la región spin-dn por arriba del nivel de Fermi podemos notar dos picos en 0.4 y 1.0 eV de los

estados 3d-Mn y 2p-N. Estos materiales que presentan comportamiento metálico en una región de spin y otro comportamiento en la otra región son conocidos como materiales "half-metallic". Finalmente se concluye que el magnetismo presente en este plano se debe a la fuerte hibridación entre estados 2p-N y 3d-Mn cerca al nivel de Fermi.

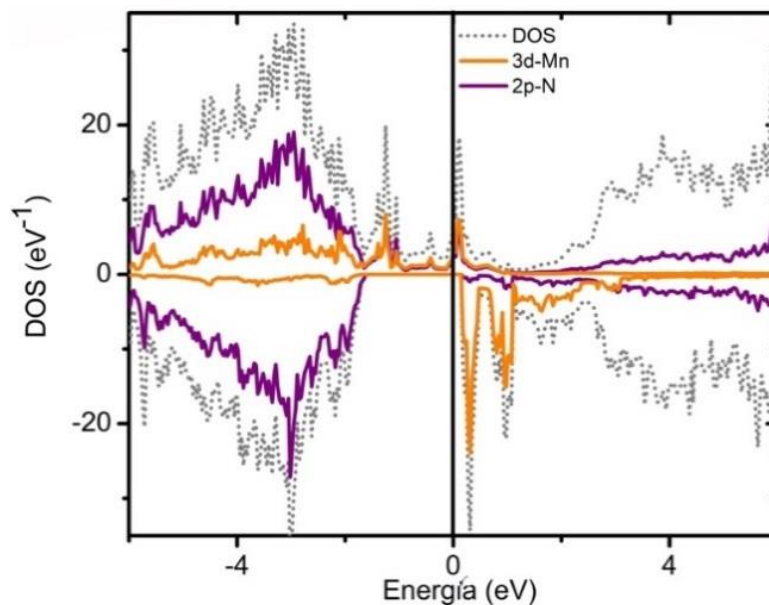


Figura 18. Densidad de estados total (DOS) (línea punteada) y parcial (PDOS) de la configuración (2/0/0) FM del plano *m* de GaN dopado con Mn. Estados 3d de Mn (línea gruesa naranja) y 2p del Nitrógeno (línea gruesa púrpura). La energía de Fermi se fija en cero. Las densidades de estado positivas corresponden a la región de espín mayoritario (spin-up) y las negativas a la región de espín minoritario (spin-dn).

En la Figura 19 se observa que las configuraciones ferromagnéticas presentan una mayor magnetización, exceptuando las configuraciones (2/0/0) AFM y (0/0/2) AFM que muestran magnitudes del mismo orden de las magnéticas, esto podría ser debido a que estas

configuraciones, inician con un acople anti ferromagnético, pero el sistema prefiere el acople ferromagnético y eso hace que presenten una magnetización alta.

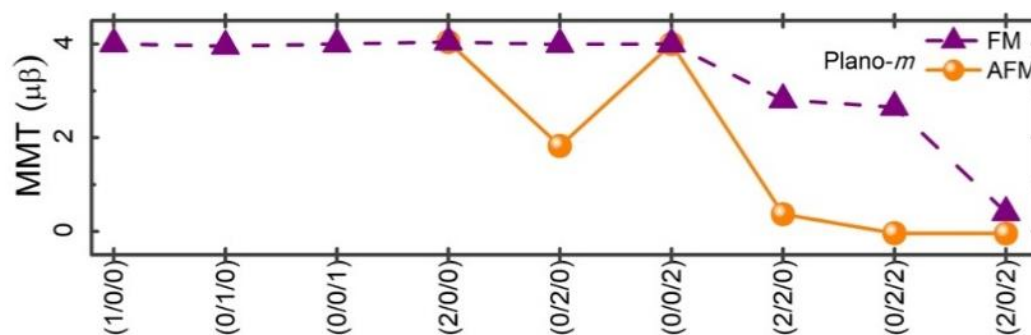


Figura 19. Energía de formación (E_F en eV), y porcentaje de cambio total de las distancias entre capas atómicas (Δd en %) como función de las configuraciones ($z_1/z_2/z_3$), para el plano m .

CONCLUSIONES

A continuación se muestran las conclusiones más importantes, luego de haber realizado la incorporación de átomos de Mn por átomos de Ga en la superficie polar (plano- c (0001)) y no polares (plano- a ($11\bar{2}0$) y plano- m ($10\bar{1}0$)) de GaN en diferentes configuraciones.

1. La optimización estructural del dopaje muestra que al sustituir un átomo de Ga por uno de Mn en las superficies c , a y m conduce a una deformación estructural alrededor de la impureza de Mn debido a que estos átomos tienen un mayor radio atómico que el Galio, adicionalmente se encontró que los átomos de Mn tienden a incorporarse en las primeras capas de las superficies.
2. Las impurezas de manganeso no alteran el carácter metálico del plano c , además se observó la simetría de la densidad de estados para el espín mayoritario como minoritario de la configuración (4/0/0) AFM, indicando que no presenta magnetización esta configuración.
3. Los átomos de Mn prefieren el acoplamiento anti ferromagnético en la superficie polar c de GaN.
4. Se concluye que la incorporación de Mn en la primera capa de la superficie polar del plano c , proporciona las configuraciones energéticamente más favorables del plano. También se observó que las configuraciones más inestables tienen la mayor distancia entre átomos de Mn y los átomos de N adyacentes.

5. Se determinó que el plano a , es el más estable energéticamente, es decir cuenta con las energías de formación más pequeñas de los tres planos. Esto puede ser debido a que el estado 3d-Mn cuenta con 5 orbitales desapareados y uno de ellos puede quedar apareado con un electrón del estado 2p-N. Finalmente, se observó, que el dopaje con átomos de Mn no altera el carácter semiconductor del plano a .
6. Se puede concluir que el mayor responsable de la metalización en la superficie m son los estados 3d-Mn. La superficie m mostró propiedades de metal y semiconductor simultáneamente, estos materiales son llamados “half-metalic”.
7. La superficie m -GaN es un semiconductor no magnético que al doparlo con Mn se comporta como un semiconductor magnético diluido (DMS).
8. En la Figura 18 se observa que la DOS en la región spin-up y la DOS en la región spin-down no son simétricas, por lo tanto el material presenta magnetización y el mayor responsable de esta magnetización es el manganeso, dado que éste presenta las contribuciones más grandes en las cercanías de la energía de Fermi.
9. La magnetización observada en el plano m podría ser debido a la fuerte hibridación entre los estados 2p-N y 3d-Mn. Siendo el Mn el elemento responsable del 82% de la magnetización total del plano m . Por lo tanto, la superficie m -GaN dopada con Mn puede ser un buen candidato para aplicaciones de espintrónica (ej: memorias magnéticas no volátiles basadas en “uniones túnel magnéticas”).)

REFERENCIAS

- [1]. T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 223, no. 1–3, pp. 62–67, 2004.
- [2]. Z. Yang, M. Biasini, W. Beyermann, M. Katz, O. Ezekoye, X. Pan, Y. Pu, J. Shi, Z. Zuo, and J. Liu, “Electron carrier concentration dependent magnetization and transport properties in ZnO:Co diluted magnetic semiconductor thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 11, pp. 1–7, 2008.
- [3]. G. Mohan, “Magnetic Semiconductors for the Future of VLSI,” vol. 1, no. 12, pp. 194–198, 2016.
- [4] A. Bergman, B. Skubic, J. Hellsvik, L. Nordström, A. Delin, and O. Eriksson, “Ultrafast switching in a synthetic antiferromagnetic magnetic random-access memory device,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 22, p. 224429, 2011.
- [5] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, “Spintronics: Fundamentals and applications,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, no. 2, p. 323, 2004.
- [6] S. Sarma, “Spintronics: A new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics,” *Am. Sci.*, vol. 89, no. 6, pp. 516–523, 2001. 62

- [7] T. Dietl, “Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors,” *Science* (80-.), vol. 287, no. 5455, pp. 1019–1022, 2000.
- [8] J.-H. Lee et al., “Room-temperature ferromagnetism of Cu-implanted GaN,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 3, p. 32504, 2007.
- [9] S. Chintalapati, Y. Cai, M. Yang, L. Shen, and Y. P. Feng, “Ferromagnetism of wide-bandgap semiconductor surfaces: Mg-doped AlN,” vol. 110302, pp. 2–5, 2015.
- [10] B. sanyal, O. Bengone, and S. Mirbt, “Electronic structure and magnetism of Mn doped GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 16, p. 165101, 2001.
- [11] P. Lu, C. Wu, and Y. Li, “Investigation on structural , electronic , and magnetic properties of Mn-doped Ga₁₂N₁₂ clusters,” pp. 8552–8558, 2013.
- [12] P. V. Radovanovic, K. G. Stamplecoskie, and B. G. Pautler, “Dopant ion concentration dependence of growth and faceting of manganese-doped GaN nanowires,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 36, pp. 10980–10981, 2007.
- [13] M. L. Reed et al., “Room temperature ferromagnetic properties of (Ga, Mn)N,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 21, pp. 3473–3475, 2001.
- [14] R. Davies, C. Abernathy, S. Pearton, D. Norton, M. Ivill, and F. Ren, “review of recent advances in transition and lanthanide metal–doped GaN AND ZnO,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 196, no. 9, pp. 58 1030–1053, 2009.

- [15] T. Sasaki, S. Sonoda, Y. Yamamoto, K. Suga, S. Shimizu, K. Kindo, H. Hori, "Magnetic and transport characteristics on high Curie temperature ferromagnet of Mn-doped GaN," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 10 I, pp. 7911–7913, 2002.
- [16] L. Kronik, M. Jain, and J. Chelikowsky, "Electronic structure and spin polarization of $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 4, p. 41203, 2002.
- [17] S. Krishnamurthy, M. Van Schilfgaarde, and N. Newman, "Spin lifetimes of electrons injected into GaAs and GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 9, pp. 1761–1763, 2003.
- [18] T. Graf, S. Goennenwein, and M. Brandt, "Prospects for carrier-mediated ferromagnetism in GaN," *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 239, no. 2, pp. 277–290, 2003.
- [19] A. Korbecka and J. Majewski, "On origin of room temperature ferromagnetism in wide gap semiconductors," *Fiz. Nizk. Temp.*, vol. 35, no. 1, pp. 70–74, 2009.
- [20] R. González, A. González, and W. López, "Ferromagnetism in Cu-doped polar and nonpolar GaN surfaces," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 83, pp. 217–221, 2014.
- [21] V. Mendoza, A. González, W. López, C. Pinilla, R. González, "Structural, electronic and magnetic properties of Ti-doped polar and nonpolar GaN surfaces," *J. Cryst. Growth*, vol. 467, pp. 12–17, 2016.
- [22] A. Oiwa, T. Ślupinski, and H. Munekata, "Control of magnetization reversal process by light illumination in ferromagnetic semiconductor heterostructure p-(In, Mn) As/GaSb," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 4, pp. 518–520, 2001.

- [23] S. Gupta, W. Fenwick, A Melton, T. Zaidi, H. Yu, V. Rengarajan, J. Nause, A. 64 Ougazzaden, I.T Ferguson. “MOVPE growth of transition-metal-doped GaN and ZnO for spintronic applications,” *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 23, pp. 5032–5038, 2008.
- [24] H. Herrera and C. Mora, “Estructura electrónica de superficies: Estados de Superficie y estados resonantes del calcio,” *Rev. Mex. Fis.*, vol. 52, no. 6, pp. 534–539, 2006.
- [25] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [26] Y. Shigeta, H. Takahashi, S. Yamanaka, M. Mitani, H. Nagao, and K. Yamaguchi, “Density functional theory without the Born-Oppenheimer approximation and its application,” *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 70, no. 4–5, pp. 659–669, 1998.
- [27] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [28] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, vol. 3. 2001.
- [29] R. Dreizler and J. Providencia, *Density functional methods in physics*, vol. 123. Springer Science & Business Media, 2013.
- [30] W. and L. Sham, “1965-140 PR Kohn & Sham - Self-consistent equations 65 including exchange & correlation effects.pdf,” *Phys. Rev.*, vol. 140. p. A1133, 1965.
- [31] A. Rajagopal and J. Callaway, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 7, 10. no. 5, pp. 1912–1919, 1973.

- [32] F. Giustino, “Materials modelling using Density Functional Theory,” p. 303, 2014.
- [33] D. R. Hartree, “the Cambridge Philosophical Philosophical Society : The Wave Mechanics of an Atom with a Non Coulomb Central Field . Part I . Theory,” no. 1928, 2008.
- [34] A. Gro, “Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective - Axel Groß Google Books,” 2007.
- [35] P. Dirac, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,” vol. 23, no. May 1930, pp. 376–385, 2018.
- [36] J. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981.
- [37] “Martin-Electronic_Structure_Base_Theory_and_Practical_Methods.pdf.” .
- [38] P. E. Blochl, “Projector augmented-Wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, 1994.
- [39] G. P. Francis and M. C. Payne, “Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 2, no. 19, pp. 4395–4404, 1990. 66
- [40] J. A. Bort, *Química teórica y computacional*, vol. 2. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2001.

- [41] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, 1992.
- [42] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [43] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, 1996.
- [44] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [45] C. Rostgaard, “The Projector Augmented-wave Method,” vol. 837, p. 559, 2009.
- [46] G. Kresse, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [47] J. Pack and H. Monkhorst, ““special points for Brillouin-zone integrations’-a reply,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1977. 62
- [48] V. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein, “First-principles calculations 67 of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + U method,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 9, no. 4, pp. 767–808, 1997.

- [49] R. Nelson, T. Berlijn, J. Moreno, M. Jarrell, and W. Ku, "What is the Valence of Mn in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$?" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, no. 19, p. 197203, 2015.
- [50] N. Martínez J. Martínez, "First-principles study on the formation energies of $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{As}$," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 743, p. 12007, 2016.
- [51] H. Wu, H. Chen, and Y. Zhu, "Effects of Al-Impurity Type on Formation Energy, Crystal Structure, Electronic Structure, and Optical Properties of ZnO by Using Density Functional Theory and the Hubbard-U Method," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 8, p. 647, 2016.
- [52] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, and V. Fiorentini, "First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 4, p. 45208, 2001.
- [53] E. Arrondo, J. Pérez, A. Ayuela et al, "Antiferromagnetism in Nano films of Mn-Doped GaN," 2014. 68

ANEXO 1.

PUBLICACIONES

2018 O. Martínez-Castro, A. González-García, W. López-Pérez, R. González-Hernández, Computational study of Mn-doped GaN polar and non-polar surfaces, Com. Mat. Sci. vol 141. P. 68–74, 2018.

O. Martínez-Castro, A. González-García, W. López-Pérez, R. González-Hernández Estudio teórico del ferromagnetismo de la superficie m-GaN dopada con Mn, Revista Momento, vol 55, p. 36-43, 2017.

O. Martínez-Castro, A. González-García, W. López-Pérez, R. González-Hernández Ferromagnetism in Mn-doped GaN polar and non-polar surfaces, Evento: The Second Colombia- U.S Workshop on Nanotechnology in Characterization, Metrology, Manufacturing and Safety Universidad: Universidad de los Andes Fecha de presentación: 14 y 15 del 02-2017.

O. Martínez-Castro, A. González-García, W. López-Pérez, R. González-Hernández Ferromagnetism in Mn-doped GaN polar and non-polar surfaces, Evento: Encuentro de maestrías y doctorados Uninorte Investiga Universidad: Universidad del Norte Fecha de presentación: 19-10-2018.